

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-012671

(43)Date of publication of application : 20.01.1988

(51)Int.Cl.

C09D 3/82
C01B 33/00
// C08G 77/58

(21)Application number : 61-154223

(71)Applicant : T S B:KK

(22)Date of filing : 02.07.1986

(72)Inventor : TAKEUCHI EIJI

(54) INORGANIC COATING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled coating agent composed of a reaction product of a partially hydrolyzed silane compound and a titanium alkoxide, curable at room temperature and having excellent heat-resistance, chemical resistance, boiling water resistance, adhesivity to substrate and uniformity.

CONSTITUTION: The objective coating agent is composed of a reaction product produced by reacting (A) a residual alkoxy group of a partially hydrolyzed silane compound with (B) a titanium alkoxide of formula $Ti(OR'')_4$ (R'' is alkyl such as CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , etc.), thereby crosslinking the compound A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-12671

⑤ Int. Cl. 4 C 09 D 3/82 C 01 B 33/00 // C 08 G 77/58	識別記号 PMV NUM	庁内整理番号 7224-4J 7918-4G 6561-4J	⑩ 公開 昭和63年(1988)1月20日 審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)
--	--------------------	---	---

⑪ 発明の名称 無機系コーティング剤

⑫ 特願 昭61-154223
 ⑬ 出願 昭61(1986)7月2日

⑭ 発明者 竹内 栄次 東京都練馬区南田中3丁目18番6号
 ⑮ 出願人 有限会社 テー・エ 東京都練馬区南田中3丁目16番6号
 ス・ピー
 ⑯ 代理人 弁理士 原田 信市

明細書

1 発明の名称

無機系コーティング剤

2 特許請求の範囲

1. 部分的に加水分解したシラン化合物とアルコキシチタンとの反応生成物からなることを特徴とする無機系コーティング剤。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、無機系コーティング剤、特に、室温でも硬化が可能な新規なコーティング剤に関するものである。

(従来の技術と問題点)

従来、部分的に加水分解したシラン化合物は、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルのハードコート剤として実用化されてきているが、室温では硬化せず、硬化には少なくとも80℃以上の加熱処理が不可欠であった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は部分的に加水分解したシランを主成分とするコーティング剤に関し、室温硬化可能なコ

ーティング剤を提供するものである。その構成は、部分的に加水分解したシラン化合物とアルコキシチタンとの反応生成物からなる。

本発明で使用される部分的に加水分解したシラン化合物はシラン化合物又はその混合物から生成される。

ここで、シラン化合物としては一般式



で表わされ、式中Rは-CH₃、-(CH₂)₃-OCH₂-CH-CH₂又は-(CH₂)₂NH₂

などの非加水分解性官能基を表わし、OR'は-OCH₃又は-OCH₂H₅などの加水分解性官能基を表わし、xは1又は2の整数である。

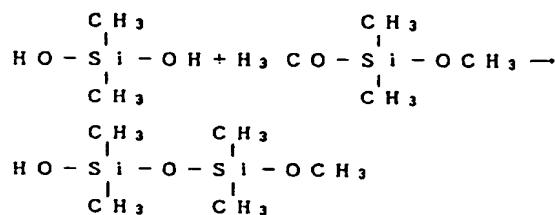
上記のシラン化合物はコーティング剤の目的、機能によってRの種類やxの値を選択して用いることができる。

たとえば(CH₃)₂Si(OCH₃)₃は、コーティング剤に硬度を与える成分として、また(CH₃)₂Si(OCH₂H₅)₂はコーティング剤に柔軟性を与える成分として、またCH₂-CH

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ や $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ は、基板（ガラス、プラスチック、金属など）への密着性を増す成分として、特長を有する。

また、これらのシラン、又はシランの混合物は、一般に酸触媒の存在下で水と反応することにより、部分的に加水分解をすることができ、シランの種類や水の添加量により異なった構造の部分的に加水分解した生成物を与える。

たとえば、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ は、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$ の反応に従って加水分解され、得られた生成物はさらに反応して下記の化合物を与える。



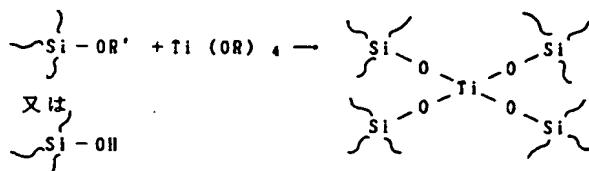
この反応の繰り返しにより、式

残留アルコキシ基に一般式、



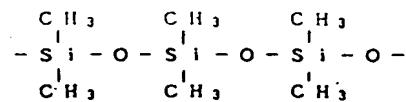
（式中、 R' は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 のようなアルキル基を表わし、好みとしては C_3H_7 又は C_4H_9 を表わす）

で示されるアルコキシチタンを反応させることによって、下式のように、

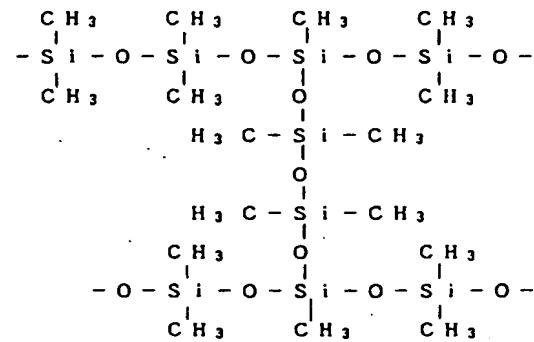


前述した部分的に加水分解したシラン化合物を架橋しようとするものである。アルコキシチタンとの反応メカニズムについては理論的に正確には把握されていないが、シリコンのアルコキシドに比べ、チタンのアルコキシドは加水分解速度が早い

ために、 $\text{Ti}(\text{OR})_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ti}(\text{OH})_4$ が生成しやすく、同時にまた $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の反応性が高いために、前述した部分的に加水分解した



で表わされるポリマー鎖を有するポリマーとなり、これに $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ が共存すれば、



のようなポリマーが生成する。

シランの加水分解反応において、シランの加水分解基より少ないモル数の水を添加して反応させた場合にはポリマーの末端に、加水分解性基である $-\text{OCH}_3$ が残留することが上式から理解される。

本発明は、この部分的に加水分解したシランの

シランの残留アルコキシ基と反応して架橋が生起するものと考えられている。しかし、本発明は上記の反応メカニズムに限定されるものではない。

（発明の効果）

本発明無機系コーティング剤は、室温で硬化し、かつ耐熱性、耐薬品性、及び耐沸騰水性にすぐれ、そのうえ、基板との密着性ならびに均一性にすぐれている。

（実施例）

以下実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例1

① $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の 400 g

（加水分解基 2.94 mol/L）

② $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ の 200 g

（加水分解基 1.67 mol/L）

③ $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の 100 g

（加水分解基 0.42 mol/L）

からなるシランの混合物を、純水 100 g (5.6 mol/L) と氷酢酸 10 g の混合液中に滴下し、室温で反応させた。反応は急激な発熱を伴って進行し、数分間～数十分間で終了した。

① $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の 400 g を完全に
加水分解するには $2.94 \times 3 = 8.82 \text{ mol}$
② $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ の 200 g を
完全に加水分解するには $1.67 \times 2 = 3.34 \text{ mol}$
③ $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の
0

100 g を完全に加水分解するには $0.42 \times 3 = 1.26 \text{ mol}$

の水を夫々必要とする。すなわち、すべてのアルコキシ基を加水分解するのに必要な水の量は、
13.42 mol となるところ、上記 H_2O 100 g は
5.6 mol であり、本実施例の加水分解シラン化合物は理論上 58% のアルコキシ基が残留していることになる。これに稀釀剤としてメタノール 150 g とダイアセトンアルコール 50 g を加え、シランの部分加水分解物の溶液を得た。

これにテトラブトキシチタン (TBT)、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を前述のシラン部分加水分解物の溶液に対して 5 wt% となるように添加した。なお、TBT は醋酸で 50% に稀釀したものを用いた。反応は急激で、激しい発熱を伴った。

この反応生成物を鉄板及びアルミニウムに塗布

し、室温で 14 日間硬化した塗膜は、膜厚が 0.3 mm でエンピツ硬度 9 H と硬く、クラックなどのない均一な透明被膜であり、鉄板及びアルミニウムの防錆性、耐熱性、耐スクラッチ性が著しく向上した。

実施例 2

実施例 1 で得た溶液の 500 部、シリカ粉末の 400 部、雲母粉末の 100 部及び少量の顔料を混練して得たペースト状液をポリエチレン容器 (オイラー) 等により押し出して、タイルメジの補修・ホールの補修等に利用した。この場合、ペーストは室温にて 2 時間後には風乾し、12 時間後には完全に硬化した。さらに 48 時間後にはエンピツ硬度 8 H 以上になり、その後热水、冷水、衝撃等に対して破壊されることのない塗膜となった。さらにこの膜は耐溶剤性にすぐれ、あらゆる有機溶剤に浸されることのない膜を形成した。

実施例 3

実施例 1 で得た溶液の 100 部、シリカ微粉末の 700 部及びシリカ粒の 200 部を混練して得た湿潤した粉体を各種箱型抵抗用充填セメントとして使用し、セラミックケース、アルミケース、

鉄ケース等の容器に夫々密着する充填セメント抵抗が得られた。

このものは乾燥温度 100 ℃ で 2 時間乾燥した程度で、表面硬度 8 H 以上の硬度となり、その後の各種電気特性は良好で耐熱性・耐溶剤性等にすぐれたセメント抵抗用充填剤であった。

特許出願人 有限会社ティー・エス・ピー

代理人 弁理士 原田信市

